

بازیابی اکسیدهای عناصر نادر خاکی از یک محصول فرعی اسید فسفریک

قسمت ۲: تهیه دی اکسید سدیم بادرجه خلوص باسها و بازیابی کسانتره اکسید عناصر

نادرخاکی سنگین

چکیده :

در این مقاله فرآیند Solvem-extraction برای بازیابی دی اکسید سدیم بادرجه خلوص

باسما و همچنن بازیابی اکسید عناصر نادرخاکی سنگین غلیظ شده ، از اکسیدهای

عناصر نادرخاکی که بصورت مخلوط باهم وجود دارند، توضیح داده شده است انحلال

اکسیدهای موجود بصورت مخلوط در فرآیند پرعیار سازی بوسیله اسید نیتریک باتهییه

محلولی که شامل ۹۵٪ سدیم که به صورت سدیم (IV) می باشد ، صورت می گیرد که

بعد از رقیق سازی بوسیله آب می تواند استخراج شود . در شرایط انجام آزمایش با

جریان پیوسته ۴ مرحله استخراج بکسار بوده شد . در این آزمایش ۴ مرحله ای از اسید

نیتریک (3M) استفاده شد . استریپنیک فاز آلی که همراه با احیاء سدیم (IV) بود با

رقیق سازی توسط پراکسید هیدروژن در دو مرحله انجام گرفت .

که در این حالت محلولی شامل log/L سدیم (III) بوجود آمد . در این مرحله اسید

اکسالییک برای رسوب محلول های آبی اضافه شد . فرآیند بوسیله آهکی کردن اکسالات

رسوب شده دنبال شد و در انتها دی اکسید سدیم بادرجه خلوص ۹۹/۹۸٪ با انحراف

۵٪ بدست آمد.

استخراج با استفاده از جریان متقابل و بصورت پیوسته برای بازیابی سدیم در ۶ مرحله بایک محلولی شامل ۰.۵٪ حجمی از اسید دی فسفریک (۲- اتیل هکسی) در shellsol AB با نسبت حجم فاز آلی به آبی ۲ : ۳ انجام شد. سپس فرآیند استریپتیک در ۴ مرحله با استفاده از اسیدنیتریک ۱/۳ M در یک نسبت حجمی فاز آل به آبی ۱ : ۱۰ انجام شد. که یک محلول آبی که شامل yttrium ۸ g/L , dysprosium ۶ g/L بود بدست آمد. در مجموع با مقدار کمتر از عناصر نادرخاکی سنگین تر، بازیابی از محلول های استریب شده برای erbium - yttrium ۹۹٪ - ۹۸. برای dysprosium ۷۵٪ - ۵۰ و برای holmium ۷۵٪ - ۶۵ بود.

عناصر نادرخاکی متوسط اصلی ( samarium , europium , gadolinium ) موجود در محلول آبی استریپ شده که از دست داده شدند حدود ۳٪ - ۱ بود. عملیات رسوب و Calcination: اکسالات اکسیدهای عناصر نادرخاکی سنگین شامل yttrium dysprosium ( 41- 63%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) و Holmium (17- 31%Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) (4%HO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و erbium (5%Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) و مقدار کمتری از عناصر نادر خاکی دیگر (مقدار فضایی اکسید عناصر نادر خاکی شامل (99/4-99/8%) بدست آمد.

(۲) روش های آزمایش:

۱-۲- انحلال اکسید عناصر نادر خاکی مخلوط

محلولی از عناصر نادر خاکی به عنوان خوراک برای آزمایش در مقیاس Mini-plant توسط اضافه کردن اسید نیتریک (C.1/25L ~ 55) به اکسیدهایی که بصورت مخلوط با

یکدیگر بودند. (400gr) در یک در یک pyres ۵L که توسط روش مغناطیسی تا 70C همراه با همزدن گرما داده شد. در این دما یک واکنش گرمازا انجام شد و گرما دادن و همزدن بصورت ناپیوسته انجام شد. دما تا 100C-95 افزایش یافت و مقداری اکسیژن در داخل محلول منتشر شد. بعد گرما دادن دوباره آغاز شد تا اینکه محلول شفاف تشکیل شد. فرآیند به مدت ۲۰ تا ۴۵ دقیقه بطور کامل انجام شد که وابسته به تاریخچه قبلی اکسیدهای مخلوط می باشد. سپس به محلول اجازه داده شد تا سرد شود و سپس با استفاده از آب مقطر. به حجم 5LH رقیق شد. و سپس یک محلولی که شامل 80g/L از اکسیدهای عناصر نادر خاکی و مقدار فضایی نترات 3/5M بدست آمد. برای آزمایش در مقیاس pilot-plant محلولی به عنوان خوراک تهیه شد توسط اضافه کردن اسید نیتریک 55%,14L همراه با گرما دادن برای رسیدن به دمای 45C در یک راکتور شیشه ای به حجم ۲۰ لیتر بدون گرما دادن و همزدن دوباره، با اضافه کردن (5/5kg) اکسیدهای مخلوط تهیه شد سپس به مخلوط اجازه انجام دادن واکنش به مدت ۶۰-۳۰ دقیقه داده شد و سپس توسط آب، به حجم 55Lit رقیق شد. در بعضی از سیستم های بسته آماده سازی در ظرف های فولادی ضد زنگ 6Lit انجام می شود که در این حالت مقدار بیشتری از اسید نیتریک (55%,52Lit) و اکسیدهای مخلوط (20/5g) و تحت شرایط مشابه دفعات قبل استفاده می شود.

## ۲-۲- مطالعه Solvent-extraction

stripping و extraction پارامترهایی بودند که بر روی آنها مطالعه شد با استفاده از حجم های مناسب از فازهای آلی و آبی و استفاده از همزن مغناطیسی در یک ظرف شیشه ای عایق در برابر گرما که در دمای  $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$  نگهداری می شد. پایداری سدیم (IV) در حضور رقیق کننده های مختلف در دستگاههای مشابه مورد آزمایش قرار گرفت. آزمایشات در سیستم بسته با استفاده از روش جریان متقابل در فرآیند Solvent-extraction که از همزن دستی استفاده می شد و عمل جدایش با استفاده از قیف هایی به اندازه مناسب انجام می شد. عناصر نادر خاکی موجود در فازهای آبی مشخص شد و در قسمت ۲-۳ توضیح داده شد.

آزمایش های Solvent-extraction در مقیاس mini-plana در دستگاه هایی که قبلاً توضیح داده شد انجام شد.

در انجام آزمایش های Solvent-extraction در مقیاس pilot-plant از mixer-settler های polypropylene استفاده شد. هر mixer حجمی حدود  $0.5\text{ L}$  و هر settler حجمی حدودی  $2\text{ L}$  داشت. عامل های solvent-extraction بکار برده شده تری-n- بوتیل فسفات و دی (۲- اتیل هکسیل) فسفریک اسید بودند که توسط شرکت baihaehi chemiced Industry تهیه شده بود. همچنین از رقیق کننده های گوناگونی که توسط شرکت های Exxon و shen و sasol تهیه شده بود استفاده شد.

۳-۲- بازیابی دی اکسید سدیم و اکسید عناصر نادر خاکی سنگین

دی اکسید سدیم و اکسید عناصر نادر خاکی سنگین تولید شده از محلول های آبی ترسیب شده به ترتیب با اضافه کردن اسید؟؟ و کلسیناسیون اکساعات های رسوب شده بازیابی شدند.

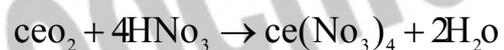
۳- نتایج و بحث

۳-۱- انحلال اکسید عناصر نادر خاکی مخلوط با هم

آزمایشات مقدماتی نشان داد که اکسید عناصر نادر خاکی به سرعت در هنگامیکه مقدار کمی از اسید هیدروکلریک رقیق شده با دو حجم از آب وجود دارد، حل نمی شوند. انحلال با احیاء سدیم (IV) موجود در اکسید اتفاق افتاد.



در نتیجه محلول به صورت بنفش کم رنگ شد دلیل آن به خاطر وجود مقدار زیادی از neodymium ( $\text{Nd}_4\text{O}_3$ , ca ۲۵%) در اکسیدهای مخلوط با یکدیگر می باشد انحلال اکسیدهای مخلوط در اسید نیتریک تا اندازه ای نسبت به اسید هیدروکلریک کمتر به آسانی صورت می گیرد و تشکیل محلولی داد که به رنگ قهوه ای متمایل به نارنجی تیره بود.



و وجود اکسیدهای (III, IV) terbium و praseodymium و tertavalent کاتیون هایی هستند که بصورت سریع توسط آبی که آنها به داخل محلول عبور می دهند احیا می شوند.



آزمایشات انجام شده بر روی اکسیدهای مخلوط (۴۰ گرم توسط کلسیناسیون اکساعات در ۸۵۰-۹۰۰°C) که در اکسید نیتریک (۶۵ ~ c و ۱۰۰ ml) و در دمای ۵۰-۷۰°C در حضور مقادیر مختلفی از آب حل شده بودند. نشان داد که مقدار سدیم (IV) تولید شده در محلول با غلظت اسید استفاده شده افزایش می یابد. (شکل ۱)

بهترین مقدار برای سدیم (IV) در رنج ۸۵-۸۸٪ بدست آمد اگر چه مقدار بیشتر از ۹۵٪ بعداً توسط استفاده از سیستم بسته اکسید مخلوط توسط کلسیناسیون در دمای ۷۵۰-۷۰۰°C قابل دستیابی بود (این اکسید خیلی راحتتر و بهتر از آنهایی که در دمای ۸۵۰-۹۰۰ تولید می شوند حل می شود).

بدبختانه انحلال اکسید عناصر نادر خاکی مخلوط با هم (وزن نهایی ۴۱kg) که در داخل راکتور فولادی ضد زنگ (نوع ۳۱۶ L) انجام می شد باعث شد که مقدار قابل توجهی از آهن (۰/۹-۱/۷g/l) در داخل محلول آبی خوراک رها شود که البته مقدار کمتری از نیکل و chromium نیز همراه آهن در داخل محلول رها می شوند. اگر چه این راکتورهای فولادی ضد زنگ در مقابل اسید نیتریک غلیظ شده مقاوم هستند اما آشکار شد که این

مصونیت بطور قابل توجهی در حضور اکسید سدیم (IV) قوی کاهش می یابد که در نتیجه این مقاومت به نصف کاهش پیدا کرد در نتیجه از راکتورهای شیشه ای استفاده شد. با وجود این ، این رویداد فرصتی را برای ارزیابی یک استراتژی فراهم آورد که با استفاده از آن بتوانیم آزمایش را با مقدار خیلی کمتری از آهنی که بصورت طبیعی در اکسید مخلوط با هم وجود دارند انجام دهیم.

۲-۳- پایداری سدیم (IV) نسبت به رقیق کننده های آلی:

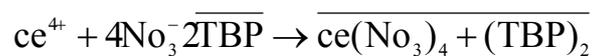
آزمایشات مقدماتی از نوع سیستم بسته نشان داد که سدیم (IV) موجود در محلول آبی نیترات تهیه شده که در قسمت ۱-۳ توضیح داده شده می تواند به طور مؤثر به ۱۵٪ حجمی محلول TBP در xylene استخراج شود. روی هم رفته بازیابی دی اکسید سدیم پایین بود. (ca ۶۰٪) به هر حال پیشنهادهایی که رد شدند ممکن است قادر به جواب دادن بعضی مسائلی مربوط به قابلیت ضعیف استخراج سدیم III باشند پایداری سدیم (IV) نسبت به xylene و رقیق کننده های هیدروکربنی متعدد دیگر مورد بررسی قرار گرفت . در این آزمایشات یک محلول شامل ۲۰g/L سدیم (IV) از اکسید مخلوط امام که در بالا توضیح داده شد تهیه شد. سپس این محلول تحت شرایط استفاده از همزن مغناطیسی در ۲۰ °C به اندازه نصف حجم یک محلول ۱۵٪ حجمی TBP با رقیق کننده های هیدروکربنی مختلف مورد آزمایش قرار گرفت و سدیم (IV) موجود در فازهای آلی و آبی در مدت زمانهای مختلفی مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج بدست آمده بر حسب

تابعی از درصد مقادیر اولیه سدیم (IV) باقی مانده در سیستم (مجموع فاز آلی و آبی) نسبت به زمان انجام آزمایش رسم شده است. (شکل ۲)

رقیق کننده های آرومانیک (xylene) بطور خیلی سریعتر واکنش می دهند بطور مشابه رقیق کننده های شیمیایی آرومانیکی کم مانند aromatics (۰/۵ < shellsol k و (۲/۵% aromatics) Escaid ۱۱۰ بطور مناسب نمایان شدند. در صورتیکه نیمه آرومانیک ها مانند (16-22% aromatics) shellso 12325 و paga so 13445 (<1%??) و Matic, <1% olefinic و susol SRF20 برای این کاربرد مناسب نیستند. برمبنای این آزمایشات و دیدی که از نقطه جوش بالا (۱۹۰-۲۲۵ °C) و plash point قابل قبول (°C) Shellsol k (> ۶۵ به عنوان رقیق کننده مناسب برای استفاده در فرآیند استخراج سدیم انتخاب شد.

### ۳-۳ Batch solvent extraction of cerium

استیوکیومتری استخراج سدیم (IV) توسط TBP گزارش شد.



اگر چه فرمول های  $H_2ce(NO_3)_6 (TBP)_2$  برای کمپلکس های استخراج شده پیشنهاد شد با وجود این عدم قطعیت به این نکته پی برده شد که فاکتورهای جدایش خیلی بالا ( $\beta$ ) در این سیستم آشکار می باشند بنابراین برای مثال در استخراج  $0/05 \mu$  نترات فلزات از ۲M نترات آمونیوم به اضافه ۱M اسید نیتریک توسط ۱۵٪ حجمی TBP در iso-octane مقادیر ۳/۶۶، ۳/۲۸ و ۳/۷۷ در معادله  $10\beta_{Ln}^{ce}$  به ترتیب برای Ln = La



Yb, Gd، بدست آمد. با یک ۳۰٪ حجمی محلول TBP این مقادیر به ۳/۳۸، ۳/۰۸،  
۳/۵۶ کاهش یافت. که نشان دهنده وابستگی استخراج کمپلکس  $(TBP)_2$   $ce(NO_3)_4$  به  
غلظت TBP می باشد.

ایزوترم توزیع برای استخراج سدیم (IV) از محلول نترات تهیه شده (که در قسمت ۱-۲  
توضیح داده شد) توسط ۱۵٪ حجمی TBP در shellsolk .

نمودار Mcdabe-thiele نشان می دهد که استخراج ۹۹/۵٪ سدیم (IV) از یک محلول  
اولیه شامل ۲۰g/l توسط در نظر گرفتن سه مرحله تعادلی با نسبت فاز آلی به آبی ۳:۲  
باید امکان پذیر باشد.

که به موجب آن یک فاز آلی باردار شده که شامل ۳۰ g/L از رسم (IV) می باشد تولید  
می شود البته صرف نظر از هر کاهشی که ممکن است اتفاق بیفتد.

Stripping فاز آلی باردار شده توسط احیاء سدیم (IV) به سدیم (III) به بهترین نحو  
امکانپذیر است که پراکسید هیدروژن یک عامل مناسب برای احیاء می باشد که به خاطر  
بی ضرر بودن طبیعی اکسید تولید شده می باشد.



فرآیند stripping در یک مرحله تنها با مقدار استوکیومتری پراکسید هیدروژن در دمای  
اتاق و محلول معرف ۰/۲۵M به طور سریع انجام شد که به موجب آن باعث تشکیل  
مابع ترسیب شده ای که شامل ۷۰g/L سدیم بود برای مثال شد.

غلظت های بیشتر سدیم اگر لازم باشد می توان با استفاده از محلولی با غلظت بیشتر پراکسید هیدروژن دست یافت. در یک ارزیابی خوب از فرآیند استخراج سدیم ، ۱۰ قسمت (هر کدام ۲۵۰ml) از مایع نترات اولیه که شامل ۱۲۵ g/l از سدیم (IV) بود تهیه شد و سپس توسط ۴ مرحله با استفاده از روش جریان متقابل و با استفاده از ۶ قسمت از TBP/۱۵٪ جمی در xylene (هر کدام ۲۵۰ml) عملیات استخراج انجام شد. فاز آلی بارگذاری شده سپس توسط روش جریان متقابل بوسیله دو قسمت از اسید نیتریک ۳M (هر کدام ۱۰۰m) تماس برقرار کرد و عمل ترسیب با استفاده از پراکسید هیدروژن ۰/۲۵M که شامل ۰/۰۱۵M اسید نیتریک (۶۰۰ml) صورت گرفت. دی اکسید سدیم از محلول استریپ شده بازیابی شد. نتایج مقایسه در قسمت ۴-۳ آورده شده است.

۴-۳- استخراج سدیم (IV) به روش جریان متقابل:

solvent-extraction در مقیاس mini-plant با ۴ مرحله استخراج و ۲ مرحله stripping مطرح و انجام شد. ۴ مرحله scrubbing به منظور زیادتر کردن درجه خلوص سدیم تولید شده بکار گرفته شد. ترکیب و شکل mini-plant سپس شرح داده شد در مطالعات تازه ما در استخراج کادمیم و در تعدادی از مراحل scrubbing بکار گرفته شد. شکل pilot-plant مشابه mini-plant بود با این تفاوت که در pilot-plant یک مرحله شستشو raffinate با shellsolk به منظور بازیابی TBP وجود دارد.

پارامترهای عملیاتی اصلی برای دو آزمایش انجام گرفته در شرایط جریان متقابل و پیوسته در جدول ۱ داده شده است. آزمایشات در مقیاس mini-plant در یک دوره زمانی

۴۱h انجام شد که در این مدت ۱۸۳۱ از محلول اولیه که شامل ۱۴kg از عناصر نادر خاکی مخلوط بود مورد استفاده قرار گرفت.

آزمایشات در مقیاس pilot-plant بطور پیوسته برای مدت ۷۲h و با ۸۶۷L از محلول اولیه شامل ۱۱۰kg از عناصر نادر خاکی مخلوط با هم انجام شد. در هر دو آزمایش فاز آلی شامل ۱۵٪ حجمی TBP در shellsol k بود و محلول scrubbing اسید نیتریک ۳M بود. در آزمایش mini-plant محلول stripping ترکیب شده بود از براکسید هیدروژن ۰/۲۵m در اسید نیتریک ۱۵٪ در صورتیکه در آزمایش pilot-plant از مقادیر مختلفی از ۰/۲۱ تا ۰/۳۹M براکسید هیدروژن استفاده شد.

تفاوت دیگری که در آزمایش mini-plant وجود داشت این بود که محلول scrub مصرف شده از مرحله SC1 جمع آوری می شد و با خوراک ورودی جدید ترکیب می شد در صورتیکه در آزمایش pilot-plant محلول scrub مصرف شده بطور پیوسته در داخل چرخه استخراج در مرحله E1 جریان می یابد.

علاوه بر سدیم، محلول آبی ایده آل که به عنوان خوراک اولیه برای آزمایش plplant و pilot-plant تعیین شد شامل (داخل پرانتز مربوط به آزمایش mini-plant می باشد).

lanthanum ۸ (۱۱) g/l, praseodymium ۴ (۵) g/l, neodymium ۱۹ (۲۶) g/l, (۵)

samarium ۳/۵ (۳)، gadolinium ۲/۵ (۱/۱) gadolinium ۰/۸ earopium و مقدار کمتری از عناصر

نادر خاکی سنگین تر.

برای نشان دادن غلظت سدیم (IV) و بعضی از عناصر نادر خاکی موجود در فاز آبی مقطع عرضی از چرخه استخراج به نظر می رسد که استخراج مناسب و کافی سدیم (IV) با ۴ مرحله استخراج بدست می آید که در این حالت بازیابی در حالت آزمایش mini-plant ۹۷/۵-۹۹/۵٪ در حالت آزمایش pilot-plant ۹۵-۹۸٪ بود. استخراج بی اهمیت عناصر نادر خاکی trivalent را می توان از برفیل های غلظت در چرخه استخراج مشاهده کرد. سدیم (III) فقط خیلی ضعیف استخراج می شد.

در صورتیکه سدیم (III) در خوراک اولیه موجود باشد ( که مقداری نیز توسط احیاء در طی فرآیند استخراج و چرخه scrubbing تولید می شود) به دلیل قابلیت استخراج ضعیف آن ، این نوع از سدیم در مرحله raffinate موجود خواهد بود روی هم رفته بازیابی استخراج این نوع سدیم پایین تر از سدیم (IV) می باشد که برای آزمایش mini-plant ۶۵-۶۸٪ و آزمایش pilot-plant ۷۴-۸۴٪ بود.

مقدار سدیم (IV) از دست رفته توسط احیاء در مدت استخراج و scrubbing به ۶-۱۴٪ در آزمایش pilot-plant می رسد. یک مقطع عرضی مناسب که برای غلظت سدیم (IV) در فاز آلی در مرحله scrubbing نشان داده شد شامل این مقادیر بود.  $1/3 \text{ g/l}$  :  $1/2 \text{ g/l}$

SC4 :  $7/3 \text{ g/l}$  و SC3 :  $10/7 \text{ g/l}$ ، SCZ :

یک مقطع عرضی مناسب از غلظت ناخالصی های عمده عناصر نادر خاکی در مرحله scrubbing و stripping از روی نمودار به این نکته پی می بریم که یک کاهش مشخصی در سطح مقدار ناخالصی با عبور کردن از مرحله SC1 به SC2 اتفاق می افتد که در این

مدت هر ناخالصی فیزیکی وارد شده انتظار می رود که کاملاً در مرحله قبلی بازیابی شود (جایی که فاز آلی باردار شده به چرخه Scrubbing وارد می شود) پس از آن scrubbing ناخالصی ها در غلظت های پایین تر نیترا ت تأثیر کمتری دارد. با وجود این آنالیزهای مقدماتی محلول های strip شده در مدت آزمایش mini-plant نشان داد که برای رسیدن به سدیم با درجه خلوص مناسب (بیش از ۹۹/۹٪) هیچ کوششی در بهبود تأثیر چرخه scrubbing صورت نگرفت.

غلظت سدیم و ناخالصی های عمده عناصر نادر خاکی موجود در محلول strip شده در مدت آزمایشات mini-plant و pilot-plant در جدول ۲ نشان داده شده است. انتخاب پذیری (selectivity) بالای فرآیند به آسانی قابل وضوح است و می توان برحسب فاکتورهای وابسته به ناخالصی های سدیم بیان کرد که به این صورت تعریف می شود:

$$[ce]_s [ce]_f^{-1} / [x]_s [x]_f^{-1}$$

که در این رابطه X ناخالصی می باشد.

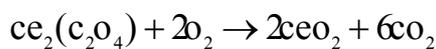
S: subscripts و f به ترتیب مربوط می شوند به محلول strip شده و محلول آبی اولیه (خوراک) برای مثال مقدار فاکتورها (برحسب ۱۰g<sub>10</sub>) برای سدیم، لانتانیم، gadolinium, europium, neodymium به ترتیب ۴/۳۳، ۳/۶۶، ۳/۲۹، ۳/۲۳ برای مدت ۴۱ ساعت برای آزمایش mini-plant و ۴/۳۵، ۳/۹۹، ۳/۶۰، ۳/۵۷ برای مدت ۵۷ ساعت برای آزمایش pilot-plant بدست آمد. این مقادیر کاهش مورد انتظار در قابلیت انتخاب در انتقال داده عناصر نادر خاکی سبک و متوسط را تأیید کردند.

قابلیت انتخاب اندکی بهتر در مدت آزمایش pilot-plant بدست آمد (احتمالاً به خاطر افزایش سطح ویژه قابل دسترسی settling می باشد).

۵-۳- بازیابی و آنالیزهای دی اکسید سدیم تولید شده :

اکسالات (oxalate) سدیم (III) رسوب شده از محلول های strip

توسط اضافه کردن اسید اکسالیک به صورت سفید خالص و مواد میکروکریستالی و با خاصیت قابلیت فیلتراسیون بسیار خوب بدست می آید. محصول تولید شده در فرآیند calcination در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  شروع به زغال شدن می کند که با گرما دادن بیشتر مونوکسید کربن که به آهستگی می سوزد آزاد می شود.



دی اکسید سدیم تولید شده وقتی که گرم باشد به رنگ زرد روشن است اما رنگ آن تا یک حدی کمرنگ می شود تا اینکه در هنگامی که سرد می شود رنگ آن زرد لیمویی (primrose) در می آید. جدول ۳ آنالیزهای (توسط pilot-plant, mini-plant و نمونه های تولید شده در مدت آزمایشات را بیان می کند. مقدار  $\text{pr}_6\text{o}_{11}$  تولید شده را با دقت کافی نمی توان تعیین کرد که به خاطر وجود مقادیر  $\text{La}_2\text{o}_3$  می باشد. به طور مشابه مقدار  $\text{Tb}_4\text{o}_7$  را با دقت نمی توان تعیین کرد که به خاطر داشتن خصوصیات مشترک Tb با  $\text{ceOH}$  می باشد. مقدار نهایی ناخالصی های عناصر نادر خاکی موجود در این نمونه ها کمتر از  $50 \text{ mgkg}^{-1}$  (mini-plant) و کمتر از  $150 \text{ mgkg}^{-1}$  برای آزمایش pilot-plant بود و بطور متقابل درصد خالصی ها به ترتیب بزرگتر از  $99/995$  و  $99/985$   $\text{ceo}_2$  بود

آنالیزهای Gravimetric نشان داد که مینیمم مقدار نهایی عناصر نادر خاکی بین ۹۹/۴-  
۹۹/۲٪ می باشد. با در نظر گرفتن ناخالصی های یگر از عناصر نادر خاکی تولید شده در  
آزمایش pilot-plant این ناخالصی ها شامل:  $5\text{mgkg}^{-1}$  < هر یک از عناصر آهن و  
chromium،  $2\text{mgkg}^{-1}$  < از نیکل و  $40\text{mgkg}^{-1}$  < از کلسیم در آزمایش mini-plant  
مقدار نهایی ۳/۲۵ kg برای دی اکسید سدیم بدست آمد و همچنین بازیابی ۶۵٪ برای  
دی اکسید سدیم موجود در خوراکی که شامل ۷۰٪ افزایش می یابد وقتی که مقدار  
سدیم موجود در محلول های باقیمانده در پایان آزمایش mini-plant در نظر گرفته شود.  
بازیابی دی اکسید سدیم در آزمایش pilot-plant ۵۶٪ بود.

#### ۳-۶ Solvent extraction برای عناصر نادر خاکی سنگین:

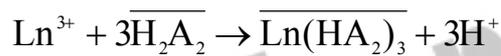
استخراج توسط اسیدهای نوع organo phosphorus به ویژه (2-ethylhexyl) اسید  
فسفریک (DZEHPA) برای جدایش از جمله عناصر نادر خاکی برای سالهای زیادی  
بکار برده می شد. خصوصیات و پارامترهای تأثیر گذار در استخراج، با افزایش عدد  
اتمی افزایش می یابد و همچنین yttrium عناصر نادر خاکی رفتاری مشابه holmium و  
erbium دارد که به خوبی شناخته شده است استخراج کننده های دیگر  
organophosphorus acid اکنون به صورت تجارتي در دسترس هستند مانند  
phosphonic acid analogue  
(DZEHPA (Daihaehi Pc -88A) و عامل جدیدتری می توان به (8- baihachi PIA)  
phosphinic acid analogue اشاره کرد. به هر حال در صورتی که مطالعات ما با تجزیه و

بررسی کردن نمونه های استخراج شده توسط این عامل ها نشان داد جدایش مطلوب در صورت وجود عناصر خاکی نزدیک در بعضی نمونه ها امکانپذیر می باشد. (مانند جدایش مابین سدیم و (lanthanum) اما به نظر می رسد به خاطر گرانتتر بودن این عامل ها برای جدایش عناصر نادر خاکی به سنگین ، متوسط و سبک از این عامل ها کمتر استفاده می شود. در آزمایشات مقدماتی با DZEHPA یک محلول ۰.۵٪ حجمی در xylene تهیه شده به منظور استخراج yttrium از سدیم در pH مابین صفر و یک . استخراج dysprosium تا اندازه ای کمتر از yttrium در هر مقدار pH بود. در صورتی که استخراج عناصر نادر خاکی متوسط مانند europium و gadolinium خیلی کم بود. منحنی استخراج مشابه شکل ۶ می باشد که با نسبت های فاز آلی به آبی متفاوت بدست آمده است که قادر خواهیم بود ایزوترم استخراج برای yttrium (و فلزات دیگر) در هر رنج از pH مطالعه کنیم. با استفاده از منحنی McCabe-Thiele برای استخراج yttrium در pH=۰/۸ به این نتیجه می رسیم ه استخراج ۹۹٪ فلز از محلول اولیه شامل  $0/9\text{gL}^{-1}$  در سه مرحله تعادلی بدست می آید. در آزمایشات انجام شده در شرایط جریان متقابل و پیوسته از یک طرحی برای تماس مشابه به آنچه قبلاً توضیح داده شده استفاده شد که در این آزمایشات از  $4/50\text{L}$  محلول اولیه که شامل :  $yttrium\ 0/88\text{gL}^{-10}$  ،  $dysprosium\ 0/59\text{gL}^{-1}$  ،  $gadolinium\ 2/18\text{gL}^{-1}$  و  $europium\ 0/8\text{gL}^{-1}$  (در مجموع با عناصر نادر خاکی دیگر در غلظت های مشابه در محلول اولیه ، توضیح داده شده در قسمت ۳-۴) بود، استفاده شد. آنالیزهای حالت پایدار نشان داد که درصد استخراج



yttrium به ۹۸-۹۷٪ و در مورد dysprosium به ۵۵-۵۳٪ می رسد در صورتیکه درصد استخراج gadolinium و europium هرکدام به بیش از ۳٪ نمی رسد. ایزوترم های Stripping برای فلزات بدست آمد توسط تماس قراردادن فاز آلی باردار شده با اسید نیتریک رقیق شده (۰/۷M) با استفاده از روش جریان متقابل و پیوسته و همچنین با نسبت های فازی مختلف نمودار ایزوترم McCabe-Thiele برای yttrium (شکل ۷) نشان داد که ۴ یا ۵ مرحله با نسبت فاز آلی به آبی ۱:۵ برای Stripping مناسب لازم می باشد. برحسب این نتایج، آزمایش Stripping تحت شرایط جریان متقابل و پیوسته در ۴ مرحله انجام شد و محلول های Strip شده در حالت تعادل شامل:  $9/4\text{gL}^{-1}$  yttrium،  $1/35\text{gL}^{-1}$  dysprosium،  $0/27\text{gL}^{-1}$  holmium و  $0/42\text{gL}^{-1}$  erbium اکسید عناصر نادر خاکی سنگین بازیابی شده از این محلول ها شامل  $64/3\%$   $\text{Y}_2\text{O}_3$ ،  $16\%$   $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ،  $3/2\%$   $\text{Ho}_2\text{O}_3$  و  $4/9\%$   $\text{Er}_2\text{O}_3$  و مجموعاً با مقدار کمتر از عناصر نادر خاکی متوسط (۱٪)  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ،  $2/6\%$   $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ،  $0/5\%$   $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ،  $1\%$   $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ). در آزمایش بعدی تأثیر استفاده از رقیق کننده های آروماتیک شیمیایی ShellsolAB و تأثیر TBP به عنوان یک معرف در جلوگیری کردن در ترسیب فاز آلی مورد بررسی قرار گرفت منحنی pH برای استخراج عناصر نادر خاکی سنگین اصلی و عناصر نادر خاکی متوسط از یک محلول ایده آل اولیه با استفاده از DZEHPA و در حضور TBP و در غیاب TBP داده شده است. اگر چه TBP بکار برده شده تأثیر کمی در جلوگیری کردن ترسیب داشت اما به نظر می رسد که تأثیر منفی در استخراج عناصر نادر خاکی سنگین (yttrium, dysprosium) دارد. در

صورتیکه درصد استخراج عناصر نادر خاکی متوسط gadolinium و europium و terbium را اندکی زیادتیر کرد. این تأثیر احتمالاً به خاطر هماهنگی octahedraly کمپلکس های عناصر نادر خاکی استخراج شده توسط DZEHPA dimer ( $H_2A$ )



استفاده از Solvation اضافی و TBP در مواردیکه کاتیون های بزرگتر وجود دارد (مانند عناصر نادر خاکی سبک و متوسط) می تواند منفعت آمیز باشد. کم شدن قابلیت استخراج کاتیون های کوچکتر با اضافه کردن TBP را می توان به پایین تر بودن تأثیر غلظت DZEHPA نسبت داد که نتیجه آن؟؟ تأثیر گذاشتن با TBP می باشد. این تأثیر متقابل تأثیر Solvation مربوط به کمپلکس فلز استخراج شده در مورد کاتیون های بزرگتر اهمیت بیشتری جلوه می کند. در اکثر مواقع قابلیت انتخابی بودن عناصر نادر خاکی سنگین با اضافه کردن TBP کاهش پیدا کرد که مزیت آن جلوگیری کردن از رسوب تشکیل شده ، کاهش پیدا می کند. در واقع هیچ مشکلی در این خصوص در آزمایش های جریان متقابل تجربه نشد.

برای ساده کردن کنترل فرآیند استخراج تصمیم گرفته شد که مقدار pH محلول آبی اولیه در حدود ۰/۸ تنظیم شود (با استفاده از گاز ammonia). PH فاز آبی سپس از یک مرحله به مرحله دیگر کاهش یافت (در حدود ۰/۶) که به خاطر یون های هیدروژن آزاد شده در مدت استخراج بود. ایزوترم های استخراج برای yttrium در رنج pH ۰/۶-۰/۸

۷-۳- استخراج عناصر نادر خاکی با استفاده از روش جریان متقابل:

Solvent-extraction در مقیاس mini-plant و pilot-plant با انجام ۶ مرحله استخراج با در نظر گرفتن شرایط غیرتعادلی که ممکن است اتفاق بیفتد انجام شد. ۴ مرحله stripping انجام شد اما غلظت اسید نیتریک در محلول stripping از ۰/۷ m به ۱ M در نمونه اولی افزایش یافت. پارامترهای عملیاتی اصلی در آزمایشات pilot-plant و mini-plant در جدول ۴ داده شده است. آزمایش mini-plant برای مدت زمانی نهایی ۱۳۳h انجام شد که در این مدت زمان حجمی حدود ۲۲۰L از محلول آبی اولیه مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش pilot-plant که بطور کاملاً پیوسته انجام می شد برای مدت زمان ۳۲۰h انجام شد و ۸۵۰L از محلول اولیه مورد استفاده قرار گرفت.

فاز آلی در هر دو آزمایش با جریان متقابل شامل ۰/۵ حجمی DZEHPA در ShellsolAB بود در صورتیکه محلول آبی اولیه در آزمایشات mini-plant و pilot-plant شامل (در  $^{-1}$  gL) (اعداد داخل پرانتز مربوط به  $^{-1}$  mini-plant است). (۰/۸۳) yttrium (۰/۸۱)، (۰/۷) dysprosium (۰/۱۳) ، holmium (۰/۰۹) erbium (۰/۰۷) (۰/۱۲) ، europium (۰/۸۳) (۱/۲۴) و gadolinium (۳/۶۹) (۲/۴۵)، به اضافه غلظت های مربوط به عناصر نادر خاکی سبکتر که مشابه به D فضایی است که در قسمت ۳-۴ داده شده است. محلول stripping در آزمایش pilot-plant اسید نیتریک ۱/۳M بود.

منحنی های مربوط به dysprosium و terbium تأثیر خوبی را نشان می دهند که قبلاً برای عناصر نادر خاکی مخلوط با هم بیان شد. غلظت های این فلزات در فازهای آبی از

مرحله  $E_1$  به  $E_4$  به مقداری می رسد که از مقدار ولیه آنها در محلول اولیه تجاوز می کند. که این تأثیر به خاطر مقدم بودن yttrium در بارگذاری نسبت به dysprosium و terbium می باشد. بنابراین اگرچه استخراج قابل قبول dysprosium و terbium می باشد. بنابراین اگر چه استخراج قابل قبول dysprosium و terbium در مرحله  $E_4$  رخ می دهد (جاییکه فاز آلی تازه وارد چرخه می شود و مقدار خیلی کمی از yttrium غیر قابل استخراج باقی مانده است). آنالیزهای پایه ای محلول های آبی نادر خاکی اصلی در مدت آزمایش های mini-plant و pilot-plant شامل این مقادیر بود (اعداد داخل پرانتز مربوط به mini-plant می باشد).

۹۸/۵ (%۹۹) yttrium ، ۵۵ (%۷۲) dysprosium ، ۶۶ (%۶۹) ، ۱/۵ (%۱) ، ۲ (%۰) gadolinium این نتایج نشان داد که رسیدن به هدف طبقه بندی عناصر نادر خاکی به متوسط و سنگین با حد terbium-dysprosium بطور کاملاً منطقی و خوب قابل دستیابی می باشد.

فقط استخراج erbium به نظر می آید که مقداری غیرعادی باشد. از این رو این فلز معمولاً بطور خیلی سختی نسبت به yttrium با استفاده از DZEHPA استخراج می شود. کنترل اجرای فرآیند از روی مصلحت توسط آنالیزهای ساعت به ساعت نسبت مولار dysprosium به مقدار نهایی عناصر نادر خاکی موجود در محلول های strip صورت گرفت. برای مثال مقدار ۰/۲ در آزمایش mini-plant اختصاص داده شد.

در استفاده از روش spectro photometric برای تعیین dysprosium و titration عامل EDTA برای عناصر نادر خاکی این نسبت مولار در دقیقه هایی که نمونه از محلول ترسیب شده گرفته شد، منظور گردید.

کنترل چرخه Stripping همچنین بوسیله روشی که قابل مقایسه با روش که قبلاً توضیح داده شده انجام شد که این روش بر پایه spectrophotometric ساعت به ساعت برای تعیین erbium موجود در محلول stripping در مرحله نهایی stripping (نسبت غلظت های erbium در مرحله های  $S_1$  و  $S_4$ ) که یک ماکزیمم مقدار در حدود ۱۰٪ در هر دو آزمایش بدست آمد.

Gd > Tb > Dy > Y > Er > Tm > Yb > Lu

Terbium و gadolinium تحت شرایط پیشنهاد شده به آسانی می تواند Strippe شوند. در یک کارخانه تولید بکار بردن چرخه Scrubbing که در این مرحله از محلول رقیق تری از اسید نیتریک استفاده می شود. در نتیجه این فلزات می توانستند به چرخه استخراج برگردند. در مقابل به نظر می رسد که سه تا از سنگینترین عناصر نادر خاکی تحت شرایط استفاده شده بطور کامل رسوب نمی کنند.

( $Yb < Y$  ,  $Lu < 1 \text{myL}^{-1}$ ) هیچ مشکلی در این خصوص ایجاد نمی کنند و این فلزات را می توان توسط تماس قراردادن جریان فاز آلی با اسید نیتریک ۳M بازیابی کرد.

مقایسه بعضی از محلول های Strip بدست آمده در مدت آزمایش های mini-plant و pilot-plant و همچنین بازیابی های مختص فلزات از محلول های strip شده در جدول ۵ داده شده است.

اطلاعات مربوط به آزمایش mini-plant معرف این است که جمع آوری محلول ترسیب شده در دوره زمانی طولانی تری از عملیات نسبت به pilot-plant صورت گرفته است. به نظر می رسد که بازیابی های رضایت بخش عناصر نادر خاکی سنگین از محلول های ترسیب شده بدست آمده است در صورتیکه مقدار از دست رفته عناصر نادر خاکی متوسط و سبک در این جریان پایین بود.

قدری پایین بودن بازیابی های عناصر نادر خاکی خیلی سنگین (lutetium , ytterbium , thulium) در نتیجه کامل انجام نشدن فرآیند stripping از فاز آلی می باشد که قبلا بیان شد.

مشکل آلودگی بعضی از محلول های آبی اولیه بوسیله آهن (قسمت ۱-۳) در پایان آزمایش mini-plant مورد بررسی قرار گرفت که در ابتدا یک محلول آلوده به عنوان خوراک که شامل  $0.3 \text{g L}^{-1}$  آهن بود وارد چرخه استخراج شد. بعد از حدود ۵h از عملیات یک کاهش محسوسی در بازیابی yttrium و dysprosium آغاز شد. عاقبت اینها کاهش از ۹۸٪ به ۵۸٪ و از ۵۵٪ به ۲۱٪ به ترتیب برای yttrium و dysprosium در پایان دوره ۲۷h بود. به علاوه مقادیر واقعی رسوب خاکستری که شروع به جمع شدن در فاز آلی چرخه استخراج می شوند.

این مواد شامل DZEHPA و آهن در یک نسبت مولار 3:1 می باشند که اشاره داشت بر اینکه آن مرکب بوداز کمپلکس آهن  $(FeA_3)_n$  polymeric که در این حالت  $HA=DZEHPA$  این کمپلکس می تواند واقعاً متلاشی شود و آهن باقی بماند از فاز آلی توسط استفاده کردن از یک محلول stripping شامل اسید هیدروکلریک ۰.۵M.

یک نتیجه ای که می توان گرفت این است که در pilot-plant برای ترسیب فاز آلی از دو مرحله (تازه) استفاده شد که برای ترسیب از اسید هیدروکلریک ۰.۵M استفاده شد و نسبت فاز آلی به آبی ۱:۴ قبل از اینکه به چرخه استخراج برگردد بود. برای احتیاط دو مرحله شستشو با استفاده از آب در یک نسبت فاز آلی به آبی ۴:۱ به منظور انتقال دادن کلرید به داخل چرخه استخراج در نظر گرفته شد.

طبق این روش در آزمایش pilot-plant از یک محلول اولیه شامل  $0.05g^{-1}$  از آهن بدون هیچ مشکلی مورد استفاده قرار گرفت.

آهن موجود به صورت طبیعی در محلول اولیه فقط در حدود  $0.01gL^{-1}$  می باشد که به نظر می رسد در یک کارخانه تولید این چرخه جدید برای فرآیند لازم می باشد.

رفتار Scandium در فرآیند استخراج نیز جالب می باشد. این فلز فقط در غلظت های کم

$0.63mgL^{-1}$  (برطبق بالقوه موجود بودن ۱۲kg از اکسید Scandium در هر ۱۰۰۰ تن از

اکسید عناصر نادر خاکی مخلوط با هم) در محلول اولیه وجود دارد.

تحقیقات انجام شده توسط Canning نشان داد که Scandium قابل بازیابی از محلول های باطله که شامل اورانیوم و عناصر نادر خاکی می باشد توسط استخراج کننده DZEHPA و سپس Stripping با هیدروکسید سدیم یا اسید هیدروفلوریک. در آزمایش mini-plant ، اکسید Scandium (۰/۳gr) حل شده در اسید نیتریک ۷M (۱۰mL) به ۲۰L از محلول آبی اولیه به منظور آسان کردن تعیین رفتار آن در فرایند اضافه شد.

آنالیزهای فازهای آبی در چرخه استخراج نشان داد که scandium استخراج شده در مرحله اول تقریباً کم می باشد. تست های انجام شده در فاز آلی نشان داد که اسید نیتریک ۳M یا اسید هیدروکلریک ۵M تأثیر بر باقی ماندن scandium ندارد. (ما بوسیله اسید هیدروفلوریک ۵/۶M واقعاً ترسیب شد. ۵ قسمت از فاز آلی (هرکدام ۵۰ml) سپس بوسیله روش جریان متقابل با استفاده از دو قسمت از اسید هیدروفلوریک ۵/۶M (هرکدام ۲۵۰ml) ترسیب شدند و در نتیجه محلول های ترسیب شده ای که شامل ۰/۳۶ و  $۰/۰۲\text{gL}^{-۱}$  از scandium بود بدست آمد.

۸-۳- بازیابی و آنالیزهای اکسید عناصر نادر خاکی سنگین:

اکسید عناصر نادر خاکی سنگین تولید شده از محلول های ترسیب شده با استفاده از روش های مشابه که برای دی اکسید سدیم توضیح داده شد بازیابی شدند. (قسمت ۴-۲ و ۵-۳).



آنالیزهای بعضی از نمونه های مختلف آزمایشات mini-plant و pilot-plant در جدول ۶ داده شده است. مقدار نهایی اکسید عناصر نادر خاکی تولید شده در mini-plant ۹۹/۴٪- ۹۸/۷ بود.

تفاوت مابین مواد تولید شده از آزمایش mini-plant (نمونه ۲) و آزمایش Pilot-plant (نمونه ۳) این نتیجه را باعث شد که مقدار پایین تری از yttrium در خوراک pilot-plant وجود داشت و بطور عمومی تأثیر استخراج dysprosium در آزمایش pilot-plant بیشتر بود. آنالیزهای مربوط به نمونه های بدست آمده در مدت آزمایش mini-plant (وقتی که استخراج dysprosium از حالت معمولی پایین تر بود) نشان داد که حجم اکسید yttrium تولید شده می تواند به بیشتر از ۶۰٪ افزایش یابد اگر لازم باشد با یک کاهش منطقی در مقدار عناصر نادر خاکی سبک و متوسط آنالیزهای این مواد خیلی شبیه به آنچه که از آزمایشات جریان متقابل بدست آمد، می باشد. (قسمت ۶-۳)

نمونه ۴ از محلول های تازه که برای ترسیب آهن از فاز آلی در مدت آزمایش pilot-plant استفاده شده بودند، بدست آمد. مقدار زیادی از ytterbium thulium و luterium در این نمونه موجود می باشند که این فلزات در فاز آلی جمع می شوند اما می توان با استفاده از غلظت بیشتری از اسید ترسیب کننده محلول آنها را بازیابی کرد.

۴- نتیجه گیری :

روش solvent-extraction برای تهیه دی اکسید سدیم خالص و تغلیظ اکسید عناصر نادر خاکی سنگین از اکسید مخلوط با هم که از منطقه phalaborwa مشتق شده بودند. با استفاده از روش جریان متقابل بکار برده شد.

دی اکسید سدیم (مینیمم ۹۹/۹۸٪  $CeO_2$ ) توسط استخراج انتخابی سدیم (IV) با استفاده از ۱۵٪ حجمی TBP در shellsol k بدست آمد.

اکسید عناصر نادر خاکی سنگین عمدتاً شامل: (۶۳-۴۱٪) yttrium ( $Y_2O_3$ ) و ( $Dy_2O_3$ ) dysprosium (۳۱-۱۷٪) توسط استخراج انتخابی عناصر نادر خاکی سنگین تر با استفاده از ۵٪ حجمی DZEHPA در Shellsol AB بدست آمد.

بازیابی های yttrium و dysprosium به ترتیب بالای ۹۹٪ و ۷۵٪ بودند. در حالیکه مقدار از دست رفته عناصر نادر خاکی متوسط و سبک کم بود (۳٪ - ۰) به جز terbium (۱۴-۱۰٪) بود.

Scandium کوچک اما گرانبها که محتوی اکسیدهای مخلوط می باشد قابل بازیابی بوسیله تماس فاز آلی ترسیب شده از yttrium با محلول اسید هیدروفلوریک می باشد.